

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    5 月 2 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 4 9 9 2 1  
Application Number:

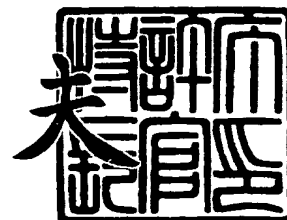
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 1 4 9 9 2 1 ]

出      願      人                      ソニー株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 0390439014

【提出日】 平成15年 5月27日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09K 11/64  
C09K 11/08  
C08F 2/48

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 内藤 宏樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 広中 克行

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 鈴木 真之

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082762

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉浦 正知

【電話番号】 03-3980-0339

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100120640

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 幸一

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043812

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201252

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 応力発光材料および複合材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $Sr_p Eu_q La_r Al_2 O_{4-s}$

ただし、 $p + q + r = 1$

$0.8 < p < 1$

$0 < q < 0.2$

$0 < r < 0.2$

$-0.1 < s < 0.2$

で表される組成を有する

ことを特徴とする応力発光材料。

【請求項 2】  $Sr_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$0 \leq y < 0.2$

で表される材料に少なくとも Eu および La が添加されてなる

ことを特徴とする応力発光材料。

【請求項 3】 Eu および La の添加量の合計が Sr に対するモル%で 0.

002%以上30%以下であることを特徴とする請求項 2 記載の応力発光材料。

【請求項 4】 Eu および La のそれぞれの添加量が Sr に対するモル%で

0.001%以上20%以下であることを特徴とする請求項 2 記載の応力発光材料。

【請求項 5】  $Sr_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$0 \leq y < 0.2$

で表される材料に少なくとも Eu と Ce、Er、La または Tm とが添加されてなる

ことを特徴とする応力発光材料。

【請求項 6】  $Sr_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

で表される材料に少なくとも E u と C e、E r、L a、T m、G d、L u または Y b とが添加されてなる

ことを特徴とする応力発光材料。

【請求項 7】  $M_{1-x} A l_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

$$M = S r_k B a_l C a_m M g_n$$

$$(0 \leq k, l, m, n \leq 1, k + l + m + n = 1)$$

で表される材料に少なくとも E u および L a が添加されてなる

ことを特徴とする応力発光材料。

【請求項 8】 E u および L a の添加量の合計が M に対するモル%で 0.02% 以上 30% 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の応力発光材料。

【請求項 9】 E u および L a のそれぞれの添加量が M に対するモル%で 0.001% 以上 20% 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の応力発光材料。

【請求項 10】  $M_{1-x} A l_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

$$M = S r_k B a_l C a_m M g_n$$

$$(0 \leq k, l, m, n \leq 1, k + l + m + n = 1)$$

で表される材料に少なくとも E u と C e、E r、L a または T m とが添加されてなる

ことを特徴とする応力発光材料。

【請求項 11】  $M_{1-x} A l_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

$$M = S r_k B a_l C a_m M g_n$$

$$(0 \leq k, l, m, n \leq 1, k + l + m + n = 1)$$

で表される材料に少なくとも E u と C e、E r、L a、T m、G d、L u または Y b とが添加されてなる

ことを特徴とする応力発光材料。

【請求項 12】  $Sr_p Eu_q La_r Al_2 O_{4-s}$

ただし、 $p + q + r = 1$

$0.8 < p < 1$

$0 < q < 0.2$

$0 < r < 0.2$

$-0.1 < s < 0.2$

で表される組成を有する応力発光材料とその他の材料とからなる

ことを特徴とする複合材料。

【請求項 13】  $Sr_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$0 \leq y < 0.2$

で表される材料に少なくとも E u および L a が添加されてなる応力発光材料とその他の材料とからなる

ことを特徴とする複合材料。

【請求項 14】 上記その他の材料が透明な材料である

ことを特徴とする請求項 13 記載の複合材料。

【請求項 15】 上記その他の材料が樹脂である

ことを特徴とする請求項 12 記載の複合材料。

【請求項 16】  $Sr_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$0 \leq y < 0.2$

で表される材料に少なくとも E u と C e、E r、L a または T m とが添加されてなる応力発光材料とその他の材料とからなる

ことを特徴とする複合材料。

【請求項 17】  $Sr_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

で表される材料に少なくとも E u と C e、E r、L a、T m、G d、L u または Y b とが添加されてなる応力発光材料とその他の材料とからなる

ことを特徴とする複合材料。

【請求項 18】  $M_{1-x} A l_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

$$M = S r_k B a_l C a_m M g_n$$

$$(0 \leq k, l, m, n \leq 1, k + l + m + n = 1)$$

で表される材料に少なくとも E u および L a が添加されてなる応力発光材料とその他の材料とからなる

ことを特徴とする複合材料。

【請求項 19】  $M_{1-x} A l_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

$$M = S r_k B a_l C a_m M g_n$$

$$(0 \leq k, l, m, n \leq 1, k + l + m + n = 1)$$

で表される材料に少なくとも E u と C e、E r、L a または T m とが添加されてなる応力発光材料とその他の材料とからなる

ことを特徴とする複合材料。

【請求項 20】  $M_{1-x} A l_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

$$M = S r_k B a_l C a_m M g_n$$

$$(0 \leq k, l, m, n \leq 1, k + l + m + n = 1)$$

で表される材料に少なくとも E u と C e、E r、L a、T m、G d、L u または Y b とが添加されてなる応力発光材料とその他の材料とからなる

ことを特徴とする複合材料。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、応力発光材料および複合材料に関し、例えば、発光を効果的に利用するエンターテインメント分野あるいはアミューズメント分野や光学分野などで使用される複合材料の製造に適用して好適なものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、蛍光性物質として、希土類元素を添加したアルミネート系物質が注目され、活発に研究が行われている。このようなアルミネート系物質としては、ユーロピウム (Eu) を添加したストロンチウムアルミネート  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (以下「 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 」と書く) が、後述のように応力発光現象の報告を契機として、最も注目されている。そこで、まず、この  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$  の研究開発経緯について、先行技術文献を挙げながら説明する。

## 【0003】

蛍光体である  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$  の特許と研究経緯

$\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$  は、古くから蛍光体として研究された経緯があり、以下の特許が 1960 年代にすでに登録されており、今や公知の材料系と言える (例えば、特許文献 1 参照)。

## 【特許文献 1】

米国特許第 3294699 号明細書

## 【0004】

根本特殊化学 (株) による蓄光材料／長残光蛍光体  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ , Dy (N 夜光：商品名「ルミノーバ」) の発明と研究経緯

この蛍光体の詳細については多くの報告または解説がある (例えば、非特許文献 1、特許文献 2、3 参照)。特許文献 3 には、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ , La からなる蓄光材料についても記載されている。

## 【非特許文献 1】

T. Matsuzawa, Y. Aoki, T. Takeuchi and Y. Murayama, J. Electrochem. Soc., 143(1996)2670-2673



## 【特許文献 2】

特許第 2543825 号明細書

## 【特許文献 3】

特開平 7-11250 号公報

## 【0005】

摩擦発光物質の先駆者的研究

少数ではあるが、摩擦発光に関する研究は 10 年以上前から行われ、特許出願がなされている（特許文献 4、5 参照）。特許文献 4 は、（株）日立製作所の山田らによりなされた発明に係るもので、2 価の Eu で付活したストロンチウムアルミネートの摩擦発光について記載されている。この特許文献 4 は、本発明者らの知る限り、ストロンチウムアルミネートの摩擦発光に関する初めての文献である。特許文献 5 は、（株）東芝の津田らによりなされた発明に係るもので、摩擦で発光する無機物質（ZnS:Mn など）について記載されている。

## 【特許文献 4】

特開昭 48-46582 号公報

## 【特許文献 5】

特開平 2-38484 号公報

## 【0006】

独立行政法人産業技術総合研究所センター・基礎素材研究部門・多機能材料技術研究グループの徐超男氏らによる SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu 系材料における応力発光現象と研究経緯

応力発光 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu 系材料やその関連物質に関しては徐らにより最近精力的に研究が行われ、多くの解説や報告がある（例えば、特許文献 6-10 参照）。特許文献 6 には、機械的な外力を加えて生じる変形により発光する材料であり、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> の母体材料に 3d、4d、5d、4f の電子殻を有する遷移元素あるいは希土類元素を含む物質とその製造方法が記載されている。特許文献 7 には、Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の母体材料に遷移元素や希土類を含む材料、および添加物質の量が 0.01~20 重量%で 800~1700℃ の還元雰囲気下で焼成

させる製造方法が記載されている。特許文献8には、非化学量論組成のアルミン酸塩を規定した、機械的エネルギーによって発光する材料が記載されている。特許文献9には、 $MN_2O_4$  において  $M=Mg, Sr, Ba, Zn$ 、 $N=Ga, Al$  で、それに発光中心として希土類あるいは遷移金属が添加された材料系とその製造方法が記載されている。特許文献10には、応力発光性アルミン酸塩の合成にアルミニウムアルコラートを使用し、応力発光材料の高輝度化の方法が記載されている。

【特許文献6】

特許第3136340号明細書

【特許文献7】

特許第2992631号明細書

【特許文献8】

特開2001-49251号公報

【特許文献9】

特開2002-194349号公報

【特許文献10】

特開2002-220587号公報

【0007】

また、最近、秋山、徐らにより、EuおよびDyを添加したストロンチウムアルミネートの組成がメカノルミネッセンス強度に与える影響について報告されている（非特許文献2）。

【非特許文献2】

M. Akiyama, C-N. Xu, Y. Liu, K. Nonaka, and T. Watanabe, J. Luminescence  
97(2002)13-18

【0008】

なお、 $SrAl_2O_4$  系材料の合成およびX線回折による測定結果について報告されている（非特許文献3）。

【非特許文献3】

F. Hanic, T. Y. Chemekova and J. Majling, J. Appl. Phys., 12(1979)243

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

上述の従来の技術で作製される応力発光材料は、例えばセンサーなどへの応用は考えられるものの、発光を直接目で確認する必要があるような用途、例えば人が触れた際に発光するようなエンターテインメント向けの用途への応用を考えた場合、発光強度が十分とは言えず、発光強度の向上が望まれていた。

## 【0010】

この発明は、上記課題を解決することを目的とする。

すなわち、この発明が解決しようとする課題は、現在得られている応力発光材料よりも発光強度が高い新規な応力発光材料を提供することにある。

この発明が解決しようとする他の課題は、人間の力でも、例えば人間の手や指で触っただけでも容易に発光を起こさせることができ、しかも触ったりした時だけ高強度で発光を起こさせることができる複合材料を提供することにある。

上記課題およびその他の課題は、添付図面を参照した本明細書の以下の記述により明らかとなるであろう。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

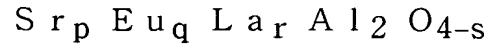
本発明者らは、従来技術が有する上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、現在までに知られている、アルミネートにユーロピウム (Eu) のみを添加した応力発光材料 (特許文献 4、6-10) や、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  に Eu およびジスプロシウム (Dy) を添加した応力発光材料 ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ )

(非特許文献 2) とは異なる新規な応力発光材料を発見した。これらの新規な応力発光材料は、アルミネートに Eu を添加した応力発光材料に対し、第 2 の添加元素としてランタン (La)、セリウム (Ce)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、ガドリニウム (Gd)、ルテチウム (Lu) またはイッテルビウム (Yb) を加えたものである。これらのうち、Eu に加えて La、Ce、Er または Tm を添加した応力発光材料は、上記の従来の応力発光材料に比べて高強度の応力発光を得ることができ、その中でも、Eu に加えて La を添加した応力発光材料は際立って高い発光強度を得ることができる。

この発明は、以上の検討に基づいて案出されたものである。

【0012】

すなわち、上記課題を解決するために、この発明の第1の発明は、



ただし、 $p + q + r = 1$

$$0.8 < p < 1$$

$$0 < q < 0.2$$

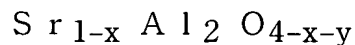
$$0 < r < 0.2$$

$$-0.1 < s < 0.2$$

で表される組成を有する

ことを特徴とする応力発光材料である。

この発明の第2の発明は、



ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

で表される材料に少なくともEuおよびLaが添加されてなる

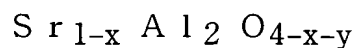
ことを特徴とする応力発光材料である。

【0013】

ここで、この応力発光材料におけるEuおよびLaの添加量の合計は、典型的には、Srに対するモル%で0.002%以上30%以下である。あるいは、この応力発光材料におけるEuおよびLaのそれぞれの添加量は、典型的には、Srに対するモル%で0.001%以上20%以下である。

【0014】

この発明の第3の発明は、



ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

で表される材料に少なくともEuとCe、Er、LaまたはTmとが添加されてなる

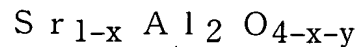
ことを特徴とする応力発光材料である。

#### 【0015】

ここで、この応力発光材料におけるEuとCe、Er、LaまたはTmとの添加量の合計は、典型的には、Srに対するモル%で0.002%以上30%以下である。あるいは、この応力発光材料におけるEuの添加量およびCe、Er、LaまたはTmの添加量は、典型的には、Srに対するモル%で0.001%以上20%以下である。

#### 【0016】

この発明の第4の発明は、



ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

で表される材料に少なくともEuとCe、Er、La、Tm、Gd、LuまたはYbとが添加されてなる

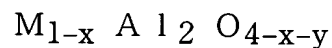
ことを特徴とする応力発光材料である。

#### 【0017】

ここで、この応力発光材料におけるEuとCe、Er、La、Tm、Gd、LuまたはYbとの添加量の合計は、典型的には、Srに対するモル%で0.002%以上30%以下である。あるいは、この応力発光材料におけるEuの添加量およびCe、Er、La、Tm、Gd、LuまたはYbの添加量は、典型的には、Srに対するモル%で0.001%以上20%以下である。

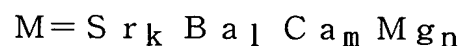
#### 【0018】

この発明の第5の発明は、



ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$



$$(0 \leq k, l, m, n \leq 1, k + l + m + n = 1)$$

で表される材料に少なくともEuおよびLaが添加されてなる

ことを特徴とする応力発光材料である。

### 【0019】

ここで、この応力発光材料におけるEuおよびLaの添加量の合計は、典型的には、Mに対するモル%で0.002%以上30%以下である。あるいは、この応力発光材料におけるEuおよびLaのそれぞれの添加量は、典型的には、Mに対するモル%で0.001%以上20%以下である。

### 【0020】

この発明の第6の発明は、

$$M_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

$$M = Sr_k Ba_l Ca_m Mg_n$$

$$(0 \leq k, l, m, n \leq 1, k + l + m + n = 1)$$

で表される材料に少なくともEuとCe、Er、LaまたはTmとが添加される

ことを特徴とする応力発光材料である。

### 【0021】

ここで、この応力発光材料におけるEuとCe、Er、LaまたはTmとの添加量の合計は、典型的には、Mに対するモル%で0.002%以上30%以下である。あるいは、この応力発光材料におけるEuの添加量およびCe、Er、LaまたはTmの添加量は、典型的には、Mに対するモル%で0.001%以上20%以下である。

### 【0022】

この発明の第7の発明は、

$$M_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$$0 \leq y < 0.2$$

$$M = Sr_k Ba_l Ca_m Mg_n$$

$$(0 \leq k, l, m, n \leq 1, k + l + m + n = 1)$$

で表される材料に少なくとも Eu と Ce、Er、La、Tm、Gd、Lu または Yb とが添加されてなる

ことを特徴とする応力発光材料である。

#### 【0023】

ここで、この応力発光材料における Eu と Ce、Er、La、Tm、Gd、Lu または Yb との添加量の合計は、典型的には、M に対するモル%で 0.002 %以上 30 %以下である。あるいは、この応力発光材料における Eu の添加量および Ce、Er、La、Tm、Gd、Lu または Yb の添加量は、典型的には、M に対するモル%で 0.001 %以上 20 %以下である。

#### 【0024】

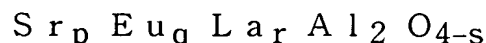
第5～第7の発明において、 $M_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$  における M は  $Sr_k Ba_l Ca_m Mg_n$  と表記されるが、これは、アルカリ土類である Sr、Ba、Ca、Mg を任意の組成で含む固溶体であることを意味する。

#### 【0025】

第2～第7の発明に係る応力発光材料は、 $Sr_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$  または  $M_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$  で表される材料に Eu と Ce、Er、La、Tm、Gd、Lu または Yb とが添加されたものであるが、Ce、Er、La、Tm、Gd、Lu または Yb の代わりに他の希土類元素、具体的にはスカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、テルビウム (Tb) またはホルミウム (Ho) を添加しても、応力発光材料を得ることができると考えられる。また、第2～第7の発明に係る応力発光材料は、添加元素として Eu を必ず含んでいるが、Eu を含むことは絶対条件ではないと考えられ、Eu を含まない、互いに異なる2種類以上の希土類元素を添加することでも応力発光材料を得ることができると考えられる。さらに、場合によっては、1種類以上の希土類元素と1種類以上の遷移金属元素とを添加することでも応力発光材料を得ることができると考えられる。

#### 【0026】

この発明の第8の発明は、



ただし、 $p + q + r = 1$

$0.8 < p < 1$

$0 < q < 0.2$

$0 < r < 0.2$

$-0.1 < s < 0.2$

で表される組成を有する応力発光材料とその他の材料とからなる  
ことを特徴とする複合材料である。

この発明の第 9 の発明は、

$Sr_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$0 \leq y < 0.2$

で表される材料に少なくとも Eu および La が添加されてなる応力発光材料とそ  
の他の材料とからなる

ことを特徴とする複合材料である。

#### 【0027】

この発明の第 10 の発明は、

$Sr_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$0 \leq y < 0.2$

で表される材料に少なくとも Eu と Ce、Er、La または Tm とが添加されて  
なる応力発光材料とその他の材料とからなる

ことを特徴とする複合材料である。

#### 【0028】

この発明の第 11 の発明は、

$Sr_{1-x} Al_2 O_{4-x-y}$

ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$0 \leq y < 0.2$

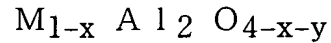
で表される材料に少なくとも Eu と Ce、Er、La、Tm、Gd、Lu または  
Yb とが添加されてなる応力発光材料とその他の材料とからなる



ことを特徴とする複合材料である。

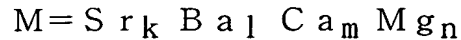
【0029】

この発明の第12の発明は、



ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$0 \leq y < 0.2$



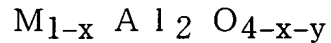
$(0 \leq k, l, m, n \leq 1, k + l + m + n = 1)$

で表される材料に少なくともEuおよびLaが添加されてなる応力発光材料とその他の材料とからなる

ことを特徴とする複合材料である。

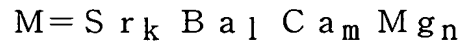
【0030】

この発明の第13の発明は、



ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$0 \leq y < 0.2$



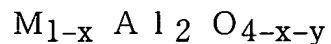
$(0 \leq k, l, m, n \leq 1, k + l + m + n = 1)$

で表される材料に少なくともEuとCe、Er、LaまたはTmとが添加されてなる応力発光材料とその他の材料とからなる

ことを特徴とする複合材料である。

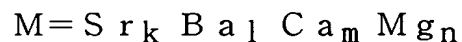
【0031】

この発明の第14の発明は、



ただし、 $-0.3 < x < 0.3$

$0 \leq y < 0.2$



$(0 \leq k, l, m, n \leq 1, k + l + m + n = 1)$

で表される材料に少なくともEuとCe、Er、La、Tm、Gd、Luまたは

Yb とが添加されてなる応力発光材料とその他の材料とからなることを特徴とする複合材料である。

#### 【0032】

第8～第14の発明において、応力発光材料と複合化する材料としては各種のものをを用いることができ、複合材料の用途などに応じて適宜選ぶことができる。この材料は一種または二種以上のものであってもよく、さらには有機材料、無機材料のいずれであっても、両者を一緒に用いてもよく、場合によっては有機・無機複合物質であってもよい。この材料は、例えば、各種の樹脂やガラスなどであり、複合材料に柔軟性を持たせる観点からは、これらの中でも弾性体が好適に用いられる。この場合、複合材料中の応力発光材料の重量比率は、複合材料の用途などに応じて適宜選択することができるが、応力発光材料と複合化する材料として弾性体を用いる場合には、複合材料全体として弾力を持たせ、応力発光を人間の力などで容易に実施することを可能としたり、耐久性の向上を図るなどの観点より、好適には30%以上100%未満、より好適には30%以上80%以下とする。これらの材料のヤング率は、例えば人間の力で容易に発光が起こる限り特に問わないが、比較的硬いものでは例えば10MPa以上であり、より柔軟なものでは例えば10MPa未満、好適には1MPa以下、通常は0.0001MPa以上である。複合材料のヤング率も同様に、例えば10MPa以上、より柔軟なものでは例えば10MPa未満、典型的には例えば1MPa以下で通常は0.0001MPa以上である。

#### 【0033】

複合化する際の応力発光材料の形態は典型的には微粒子である。微粒子の形状は任意であり、球状、立方体状、直方体状、板状、棒状などのいずれのものであってもかまわない。この場合、複合材料中においては、好適には、応力発光材料からなる微粒子がその他の材料中に互いに接することなく分散している。

#### 【0034】

応力発光材料と複合化する材料は、典型的には有機物質であり、具体的には、例えば、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート、ABS樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリア

セタール、ウレタン樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、シリコーンゴム、シロキサン結合を有する有機シリコン化合物および有機圧電物質からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の物質である。ここで、有機圧電物質としては、例えばポリフッ化ビニリデン（P V D F）やポリトリフルオロエチレン共重合体などが挙げられる。これらに加えて、発泡物質、具体的には例えば発泡ポリスチレン、発泡ポリエチレンまたはこれらの混合物を用いてもよく、これらは特に弾性に富み柔軟な複合材料を得る場合に好適なものである。

#### 【0035】

例えば、上記のポリメチルメタクリレート、ABS樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ウレタン樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、シリコーンゴム、シロキサン結合を有する有機シリコン化合物などの樹脂を応力発光材料からなる微粒子と複合化した複合材料に外力を加えた場合、この複合材料は樹脂の本来の特徴を損なうことなく弾性変形し、これに伴い、分散した微粒子に応力が発生し、この微粒子からの発光を確認することができる。この場合、応力発光させるために複合材料を変形させるために必要な外力は、例えば人間が手で軽く触る程度の力で十分である。

#### 【0036】

応力発光材料からなる微粒子と樹脂との複合材料を作製する際に、樹脂として光硬化性樹脂を選択することで、三次元光造形法により複雑な構造を持った構造体を作ることにも可能である。この光硬化性樹脂は主としてプレポリマー、モノマーおよび開始剤からなる。この光硬化性樹脂としては、具体的には、例えばエポキシ系、アクリル系、エン・チオール系などの樹脂を用いることができる。

#### 【0037】

応力発光材料からなる微粒子と複合化する材料としては、例えばイオンを取り込んで変形する有機導電性物質を用いることもできる。このような有機導電性物質としては、例えば複素芳香環系導電性高分子、具体的にはポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンなどが挙げられる。さらに、微粒子と複合化する材料として高分子ゲル材料を用いることもできる。この高分子ゲル材料は、例えば、熱変位機能を有する水溶性非電解質高分子ゲル、pHによって変位が生じる電解

質高分子ゲル、電気で変位が起きる高分子化合物と界面活性剤との組み合わせ、ポリビニルアルコール系材料およびポリピロール系材料からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の材料である。ここで、熱変位機能を有する水溶性非電解質高分子ゲルは、例えばポリビニルメチルエーテルまたはポリNイソプロピルアクリルアミドであり、pHによって変位が生じる電解質高分子ゲルは例えばポリアクリロニトリルであり、電気で変位が起きる高分子化合物は例えばポリアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である。

#### 【0038】

上記の複合材料において応力発光材料からなる微粒子と複合化する材料として無機物質を用いる場合、この無機物質としては、典型的には無機ガラスが用いられる。この無機ガラスは、一般的にはSi, Ge, Ti, Zr, Pb, B, Al, P, As, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, S, Se, TeおよびFよりなる群から選択された少なくとも一種の元素を含むガラスであり、より具体的には、例えば、Si, Al, TiまたはBを有する酸化物、シリカガラス、ホウケイ酸ガラス、ホウ酸ガラス、ソーダガラスおよびアルミネート系ガラスからなる群より選ばれた少なくとも一種以上の物質で構成されたものである。これらの無機ガラスは、樹脂に比べてヤング率は高いが、その分応力がより効果的に微粒子に発生する利点がある。

#### 【0039】

複合材料が液状の塗料、インク、接着剤などである場合、微粒子と複合化するその他の材料としては、典型的には、バインダー、添加剤、溶剤などが用いられる。バインダーとしては無機樹脂（ポリシロキサン、ポリボロシロキサンなど）や金属アルコキシド（有機シリケート、有機チタネートなど）、添加剤としては増粘剤、沈降防止剤や硬化剤、溶剤としては有機溶剤や水が適宜必要に応じて選択され使用される。

#### 【0040】

上記の複合材料の具体例を挙げると、微粒子が $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{La}$ からなり、他の材料としての有機物質がポリエステル、アクリル樹脂、メタクリル樹脂またはこれらの混合物であるもの、微粒子が $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{La}$ か

らなり、他の材料としての無機物質が無機ガラスであるものなどである。

#### 【0 0 4 1】

この複合材料を用いて各種の構造物を製造することができる。例えば、人工発光シート、人工発光毛髪、人工発光繊維などである。そして、これらの人工発光毛髪や人工発光繊維により、例えば、人工発光毛髪構造体、人工発光皮膚、人工発光ボディーなどを構成することができる。

#### 【0 0 4 2】

具体的には、この複合材料からなる複数の人工発光毛髪が基体上に立設された構造を有する人工発光毛髪構造体または人工発光皮膚や、この複合材料からなる複数の人工発光毛髪がボディー表面に立設された構造を有する人工発光ボディーを製造することができる。ここで、人工発光毛髪は、典型的には、針状、ファイバー状または繊維状の形状を有する。この人工発光毛髪の太さは、この人工発光毛髪を人間が手や指などで触ったときに十分に曲がって発光が起こる限り、特に限定されないが、柔軟性を確保するとともに、応力発光に必要な内部応力を生じさせて容易に発光を起こさせ、さらには、人間が触った時の感触を良好にするなどの観点からは、好適には 2 mm 以下、より好適には 1 mm 以下、さらに好適には 0.5 mm 以下とする。この人工発光毛髪の太さの下限は、強度が確保される限り存在しないが、通常は例えば 0.1 mm 以上である。この太さは、基体上の全ての場所で一定であってもよいし、場所によって異なってもよい。基体上の人工発光毛髪の面密度は必要に応じて選ばれるが、人間が手や指などで触ったときにその触った部位で明瞭な発光が認められるようにするなどの観点からは、好適には 1 本 /  $\text{cm}^2$  以上とし、より好適には 2 本 /  $\text{cm}^2$  以上とする。面密度の上限は、使用する人工発光毛髪の太さにより決まる。面密度は、基体上の全ての場所で一定であってもよいし、場所によって異なってもよい。基体の面に対する人工発光毛髪の角度は必要に応じて決められ、90°であってもそれ以外の角度でもよいが、典型的には 90°とする。この角度は、基体上の全ての場所で一定であってもよいし、場所によって異なってもよい。基体上への人工発光毛髪の立設の方法は基本的にはどのような方法を用いてもよいが、典型的には、例えば基体に設けられた孔（貫通孔であっても非貫通孔であってもよい）に人工発光毛髪の

根元が埋め込まれる。人工発光毛髪は、典型的には基体上に周期的に立設され、具体的には、規則格子、例えば正方格子や正三角格子の配置で立設される。この配置の仕方は、基体上の全ての場所で同一であってもよいし、場所によって異なってもよい。なお、必要に応じて、人工発光毛髪と混ぜて、発光機能のない人工毛髪を用いてもよい。

#### 【0043】

人工発光毛髪からの発光を均一に起こさせる観点からは、好適には、複合材料からなる人工発光毛髪の内部において応力発光材料からなる微粒子をほぼ均一に分散させる。人工発光毛髪に触った時の感触を良くしたり、耐久性の向上を図るなどの観点からは、好適には、人工発光毛髪の表面が有機材料層、具体的には例えばコーティング層で被覆される。基体は、好適には、人間の手で容易に曲げることができるフレキシブルな材料で構成されるが、それ以外の材料で構成してもよい。

#### 【0044】

上記の複合材料からなる人工発光繊維を用いて人工発光布地を製造することができる。ここで、人工発光布地の織り方（編み方）の周期（織り目または編み目において互いに隣接する人工発光繊維の間隔に対応する）は必要に応じて選ばれるが、人間が手などで触ったときにその触った部位で明瞭な発光が認められるようにするなどの観点からは、好適には1回/cm以上、より好適には2回/cm以上とする。また、織り方（編み方）は種々のタイプがあり、必要に応じてこれらのうちから選ぶことができる。人工発光布地は、人工発光繊維だけを用いて織ったり編んだりしてもよいが、例えば、貫通孔を周期的に設けた基体を用い、この基体の貫通孔に人工発光繊維を通して織ったり編んだりしてもよい。この場合には、布地の模様が周期的になり、美しい文様を呈することができる。ここで、基体上の貫通孔の面密度は、好適には1本/cm<sup>2</sup>以上、より好適には2本/cm<sup>2</sup>以上である。また、必要に応じて、人工発光繊維と混ぜて、発光機能のない繊維を用いてもよい。

#### 【0045】

上記の人工発光毛髪構造体、人工発光皮膚、人工発光ボディーおよび人工発光

布地は、例えば、各種ロボット（仕事ロボット、娯楽ロボット、癒しロボットなど）や、各種オーディオ機器（スピーカーを含む）、テレビ、ビデオ、パソコンなどの家庭電器製品や、文房具などの日用雑貨品などにおいて、ボディーや装飾などに用いて好適なものである。

#### 【0046】

この発明において、応力発光材料あるいは複合材料に応力発光を起こさせるためには、これらに対して外部からエネルギーを加える。このエネルギーは、典型的には、外力により発生する応力による機械的エネルギーであるが、そのほかに、外部から加える弾性振動あるいは超音波などの音波による振動エネルギーも含まれる。

#### 【0047】

上述のように構成されたこの発明においては、 $Sr_{1-x}Al_2O_{4-x-y}$  または  $M_{1-x}Al_2O_{4-x-y}$  で表される材料にEuに加えてLa、Ce、Er、Tm、Gd、LuまたはYbを加えることにより応力発光材料が得られることが、本発明者らが行った実験により確認されている。これらの応力発光材料において応力発光が起きるメカニズムについては現在解明中である。

#### 【0048】

また、上記の複合材料で人工発光毛髪や人工発光繊維を製造することにより、例えば、人間が手や指で軽く触っただけでも柔らかい感触で容易に人工発光毛髪や人工発光繊維を大きく曲げて発光を起こさせることができる。また、接触が終われば、直ちに発光が停止する。そして、以上のように接触に伴い発光が生じ、それを一般ユーザーが知覚することにより、ユーザーに心地よさが喚起され、あるいはその感性を効果的に刺激することができる。

#### 【0049】

##### 【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

##### 第1の実施形態

第1の実施形態においては、 $SrAl_2O_4$  : Eu, La からなる応力発光材料およびこの応力発光材料を用いた複合材料について説明する。

この応力発光材料は、例えば、通常の固相反応法により、以下の手順で作製することができる。

まず、試料特級の炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ) 0.98 モルおよびアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 1.00 モルに、Eu を酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) で 0.005 モル、La を酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) で 0.005 モル添加し、さらにフラックスとして酸化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) を 0.08 モル添加し、これらをボールミルにて混合する。次に、この混合粉体に対し、 $1400^\circ\text{C}$  での酸素中仮焼、 $1200^\circ\text{C}$  での  $\text{H}_2$  (4%) 添加  $\text{N}_2$  雰囲気中還元熱処理を順次行い、試料を作製した。

#### 【0050】

こうして合成された試料の X 線回折図形を図 1 に示す。図 1 より、合成された試料は、既知論文 (非特許文献 3) と同様に単斜晶系で全て指数付けされ、主成分が既知論文 (非特許文献 3) と同様の結晶から構成されることが判明した。

#### 【0051】

次に、エポキシ樹脂と、上記の  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  : Eu, La の粉体とを重量比で 1 : 1 の割合で混練し、数 cm 角のシート状にし、これを一昼夜放置して、無機有機・複合化シート材料を作製した。こうして作製したシートは、厚さ 1 mm に満たない薄いシート (下敷き状) であり、暗がりでも軽く曲げるだけで強く光ることが確認された。同様な方法で、鋳型を用いて数 mm 角の立方体を作製した。そして、この試料に対して自作の荷重印加試験機で圧縮荷重を印加して応力を発生させ、その時発生する光を分光器で分光し、圧縮時の応力発光スペクトルを測定した。その結果を図 2 に示す。図 2 より、波長 520 nm 付近にピークを持つブロードな発光スペクトルが得られていることが分かる。

#### 【0052】

一方、比較例として、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  : Eu からなる応力発光材料およびこの応力発光材料を用いた複合材料を作製し、上記と同様な測定を行った。応力発光材料の作製方法は、原料に酸化ランタンを添加しないことを除いて上記と同様である。

こうして合成された試料の X 線回折図形を図 3 に示す。図 3 より、合成された



試料は、既知論文（非特許文献3）と同様に単斜晶系で全て指数付けされ、主成分が既知論文（非特許文献3）と同様の結晶から構成されることが判明した。

#### 【0053】

次に、上記と同様にして  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$  の粉体をエポキシ樹脂と複合化し、無機有機・複合化シート材料を作製した。こうして作製したシートも、厚さ1mmに満たない薄いシートであり、暗がりでも軽く曲げるだけで強く光ることが確認された。同様な方法で、鋳型を用いて数mm角の立方体を作製し、上記と同様にして、圧縮時の応力発光スペクトルを測定した。その結果を図4に示す。図4から分かるように、波長520nm付近にピークを持つブロードな発光スペクトルであり、すでに報告されているもの（非特許文献3）と同様であった。

#### 【0054】

図5に、第1の実施形態による応力発光材料の応力発光スペクトルと比較例による応力発光材料の応力発光スペクトルとを併せて示す。図5より明らかなように、応力発光強度は第1の実施形態による応力発光材料の方が比較例による応力発光材料に比べて明らかに高く、波長520nm付近の発光ピークにおいて3倍以上の発光強度が得られている。また、図6に、波長520nm付近の発光ピークの発光強度を、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  にEuのみを添加した場合（Nonと表示されている）と $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  にEuに加えてLa、Ce、Er、Tm、Gd、Lu、YbまたはDyを添加した場合とについて示す。

#### 【0055】

以上のように、この第1の実施形態によれば、従来の応力発光材料である  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$  に比べて発光強度が3倍以上と極めて高い新規な応力発光材料として  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 、Laを得ることができる。このように応力発光強度が従来の応力発光材料に比べて極めて高いため、例えば、人間の目により明確にその発光を捉えることができる。さらに、この応力発光材料を樹脂などと複合化することにより、手などで軽く触るだけでも容易に発光を起こさせることができ、しかも触ったりした時だけ発光を起こさせることができる。

#### 【0056】

### 第2の実施形態

第2の実施形態においては、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Ce}$ からなる応力発光材料およびこの応力発光材料を用いた複合材料について説明する。

この応力発光材料の作製方法は、 $\text{La}$ 原料の代わりに、 $\text{Ce}$ 原料として酸化セリウム ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) を添加することを除いて第1の実施形態と同様である。

こうして合成された試料のX線回折図形を測定したところ、既知論文（非特許文献3）と同様に単斜晶系で全て指数付けされ、主成分が既知論文（非特許文献3）と同様の結晶から構成されることが判明した。

#### 【0057】

次に、第1の実施形態と同様にして  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Ce}$  の粉体をエポキシ樹脂と複合化し、無機有機・複合化シート材料を作製した。こうして作製したシートも、厚さ1mmに満たない薄いシートであり、暗がりでも軽く曲げるだけで強く光ることが確認された。同様な方法で、鋳型を用いて数mm角の立方体を作製し、第1の実施形態と同様にして、圧縮時の応力発光スペクトルを測定したところ、波長520nm付近にピークを持つブロードな発光スペクトルであった。波長520nm付近の発光ピークの発光強度は  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$  を用いたものと比べて2倍以上であった（図6）。

#### 【0058】

この第2の実施形態によれば、従来の応力発光材料である  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$  に比べて発光強度が2倍以上と極めて高い新規な応力発光材料として  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Ce}$  を得ることができ、第1の実施形態と同様な利点を得ることができる。

#### 【0059】

### 第3の実施形態

第3の実施形態においては、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Tm}$ からなる応力発光材料およびこの応力発光材料を用いた複合材料について説明する。

この応力発光材料の作製方法は、 $\text{La}$ 原料の代わりに、 $\text{Tm}$ 原料として酸化ツリウム ( $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ) を添加することを除いて第1の実施形態と同様である。

こうして合成された試料のX線回折図形を測定したところ、既知論文（非特許文献3）と同様に単斜晶系で全て指数付けされ、主成分が既知論文（非特許文献

3)と同様の結晶から構成されることが判明した。

#### 【0060】

次に、第1の実施形態と同様にして  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Tm}$  の粉体をエポキシ樹脂と複合化し、無機有機・複合化シート材料を作製した。こうして作製したシートも、厚さ1mmに満たない薄いシートであり、暗がりでも軽く曲げるだけで強く光ることが確認された。同様な方法で、鋳型を用いて数mm角の立方体を作製し、第1の実施形態と同様にして、圧縮時の応力発光スペクトルを測定したところ、波長520nm付近にピークを持つブロードな発光スペクトルであった。波長520nm付近の発光ピークの発光強度は  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$  を用いたものと比べて2倍以上であった(図6)。

#### 【0061】

この第3の実施形態によれば、従来の応力発光材料である  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$  に比べて発光強度が2倍以上と極めて高い新規な応力発光材料として  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Tm}$  を得ることができ、第1の実施形態と同様な利点を得ることができる。

#### 【0062】

##### 第4の実施形態

第4の実施形態においては、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Er}$  からなる応力発光材料およびこの応力発光材料を用いた複合材料について説明する。

この応力発光材料の作製方法は、 $\text{La}$  原料の代わりに、 $\text{Er}$  原料として酸化エルビウム ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) を添加することを除いて第1の実施形態と同様である。

こうして合成された試料のX線回折図形を測定したところ、既知論文(非特許文献3)と同様に単斜晶系で全て指数付けされ、主成分が既知論文(非特許文献3)と同様の結晶から構成されることが判明した。

#### 【0063】

次に、第1の実施形態と同様にして  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Er}$  の粉体をエポキシ樹脂と複合化し、無機有機・複合化シート材料を作製した。こうして作製したシートも、厚さ1mmに満たない薄いシートであり、暗がりでも軽く曲げるだけで強く光ることが確認された。同様な方法で、鋳型を用いて数mm角の立方体を

作製し、第1の実施形態と同様にして、圧縮時の応力発光スペクトルを測定したところ、波長520 nm付近にピークを持つブロードな発光スペクトルであった。波長520 nm付近の発光ピークの発光強度は $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ を用いたものと比べて約2倍であった(図6)。

#### 【0064】

この第4の実施形態によれば、従来の応力発光材料である $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ に比べて発光強度が約2倍と極めて高い新規な応力発光材料として $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Er}$ を得ることができ、第1の実施形態と同様な利点を得ることができる。

#### 【0065】

##### 第5の実施形態

第5の実施形態においては、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ からなる応力発光材料およびこの応力発光材料を用いた複合材料について説明する。

この応力発光材料の作製方法は、 $\text{La}$ 原料の代わりに、 $\text{Gd}$ 原料として酸化ガドリニウム( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )を添加することを除いて第1の実施形態と同様である。

こうして合成された試料のX線回折図形を測定したところ、既知論文(非特許文献3)と同様に単斜晶系で全て指数付けされ、主成分が既知論文(非特許文献3)と同様の結晶から構成されることが判明した。

#### 【0066】

次に、第1の実施形態と同様にして $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ の粉体をエポキシ樹脂と複合化し、無機有機・複合化シート材料を作製した。こうして作製したシートも、厚さ1 mmに満たない薄いシートであり、暗がりでも軽く曲げるだけで強く光ることが確認された。同様な方法で、鋳型を用いて数mm角の立方体を作製し、第1の実施形態と同様にして、圧縮時の応力発光スペクトルを測定したところ、波長520 nm付近にピークを持つブロードな発光スペクトルであった。波長520 nm付近の発光ピークの発光強度は図6に示すとおりである。

この第5の実施形態によれば、新規な応力発光材料として $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ を得ることができる。

## 【0067】

第6の実施形態

第6の実施形態においては、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Lu}$ からなる応力発光材料およびこの応力発光材料を用いた複合材料について説明する。

この応力発光材料の作製方法は、 $\text{La}$ 原料の代わりに、 $\text{Lu}$ 原料として酸化ルテチウム ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) を添加することを除いて第1の実施形態と同様である。

こうして合成された試料のX線回折図形を測定したところ、既知論文（非特許文献3）と同様に単斜晶系で全て指数付けされ、主成分が既知論文（非特許文献3）と同様の結晶から構成されることが判明した。

## 【0068】

次に、第1の実施形態と同様にして  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Lu}$  の粉体をエポキシ樹脂と複合化し、無機有機・複合化シート材料を作製した。こうして作製したシートも、厚さ1mmに満たない薄いシートであり、暗がりでも軽く曲げるだけで強く光ることが確認された。同様な方法で、鋳型を用いて数mm角の立方体を作製し、第1の実施形態と同様にして、圧縮時の応力発光スペクトルを測定したところ、波長520nm付近にピークを持つブロードな発光スペクトルであった。波長520nm付近の発光ピークの発光強度は図6に示すとおりである。

この第6の実施形態によれば、新規な応力発光材料として  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Lu}$  を得ることができる。

## 【0069】

第7の実施形態

第7の実施形態においては、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ からなる応力発光材料およびこの応力発光材料を用いた複合材料について説明する。

この応力発光材料の作製方法は、 $\text{La}$ 原料の代わりに、 $\text{Yb}$ 原料として酸化イットルビウム ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) を添加することを除いて第1の実施形態と同様である。

こうして合成された試料のX線回折図形を測定したところ、既知論文（非特許文献3）と同様に単斜晶系で全て指数付けされ、主成分が既知論文（非特許文献3）と同様の結晶から構成されることが判明した。

## 【0070】

次に、第1の実施形態と同様にして $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  : Eu, Ybの粉体をエポキシ樹脂と複合化し、無機有機・複合化シート材料を作製した。こうして作製したシートも、厚さ1mmに満たない薄いシートであり、暗がりでも軽く曲げるだけで強く光ることが確認された。同様な方法で、鋳型を用いて数mm角の立方体を作製し、第1の実施形態と同様にして、圧縮時の応力発光スペクトルを測定したところ、波長520nm付近にピークを持つブロードな発光スペクトルであった。波長520nm付近の発光ピークの発光強度は図6に示すとおりである。

この第7の実施形態によれば、新規な応力発光材料として $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  : Eu, Ybを得ることができる。

## 【0071】

次に、この発明の第8の実施形態による人工発光毛髪構造体について説明する。

まず、ポリエステル樹脂と第1～第7の実施形態のいずれかの方法で作製された応力発光材料の粉体とを重量比で1:2の割合で混練し、有機材料、例えばナイロン製やポリエーテルイミド製のチューブに、注射器を用いて吸い込む形でその複合材料を注入する。その後、この複合材料が注入されたチューブを一昼夜放置して固化させ、これを毛髪状試料の1本とした。そしてこの作業を繰り返し、必要な本数の人工発光毛髪を製造した。チューブとしては、例えば、外径0.9mm、内径0.5mmのナイロン製チューブや外径0.5mm、内径0.3mmのポリエーテルイミド製のチューブが用いられる。この場合、この人工発光毛髪においては、チューブの内側にある応力発光材料からなる微粒子とポリエステル樹脂との複合材料部の太さはチューブの内径と同一でそれぞれ0.5mmあるいは0.3mmである。この人工発光毛髪において、外皮を構成するチューブは人工発光毛髪の弾性を高めるとともに、人工発光毛髪の表面を保護する役割を果たす。

## 【0072】

図7は、上述のようにして製造される人工発光毛髪を用いた人工発光毛髪構造体を示す。ここで、図7Aは側面図、図7Bは平面図である。

図7に示すように、この人工発光毛髪構造体においては、基体11の一方の主面上に、人工発光毛髪12が正方格子状の配置で立設されている。この場合、基体11に孔13が正方格子状の配置で設けられ、この孔13に人工発光毛髪12の根元が埋め込まれていることにより、基体11に対して人工発光毛髪12が固定されている。この固定には必要に応じて接着剤を用いてもよい。人工発光毛髪12としては、上述のようにして製造されたものが用いられる。人工発光毛髪12の直径 $d$ は、人工発光毛髪12を十分にしなやかにする観点より、好適には太くても2mm以下に選ばれ、より好適には1mm以下に選ばれ、具体的には例えば0.3~0.5mmに選ばれる。

#### 【0073】

基体11は、人工発光毛髪12が繰り返し曲げられても基体11に対する人工発光毛髪12の固定強度が劣化しないように、また、人工発光毛髪構造体の設置場所の状況などに応じて、その材質や厚さが適宜選ばれる。特に、非平坦面上に人工発光毛髪構造体を設置するような用途の場合、この基体11は、好適には、弾力性に富み、人間の手や指で容易に曲げることができるフレキシブルなものが用いられ、具体的には、樹脂フィルム、例えばポリエステル樹脂フィルムなどが用いられる。この基体11の厚さの具体例を挙げると例えば2~3mmである。

#### 【0074】

人工発光毛髪12の配列個数および配列間隔は必要に応じて決められるが、図7においては一例として縦横に11本ずつ、合計121本配列した場合が示されている。配列間隔 $a$ （図7B参照）は、人工発光毛髪12の面密度が1本/ $\text{cm}^2$ 以上となるように決められるが、典型的には、例えば、2~10mmに選ばれる。この場合、人工発光毛髪12の面密度は1~25本/ $\text{cm}^2$ となる。

#### 【0075】

また、人工発光毛髪12の高さ $h$ （図7A参照）は、人工発光毛髪構造体のユーザーの感性や嗜好などを考慮して決められるものである。具体的には、人工発光毛髪12の高さ $h$ は、直径 $d$ にもよるが、これらの人工発光毛髪12を手で撫でた時に毛髪や動物の毛を撫でた時と同じような感触や毛並み感を得たい場合には、好適には最低でも直径 $d$ の2~3倍以上とし、典型的には例えば直径 $d$ の5

～50倍とする。一方、人工発光毛髪12を触ったときにスキントッチを味わいたい場合には、人工発光毛髪12の高さ $h$ を十分に低く、例えば直径 $d$ の2～3倍以下とし、極端な場合にはほとんどドット状と言えるほどの高さ、すなわち直径 $d$ と同程度にしてもよい。

#### 【0076】

この人工発光毛髪構造体を暗がりの中に入れ、その人工発光毛髪12を手先で軽く撫でたところ、その瞬間、人工発光毛髪12から強い発光が起こることが確認された。また、撫で終わった後には、短時間で発光が感じられなくなった。そして、人工発光毛髪12を撫でながらこの発光を見ることで、感性に訴えるものが感じられた。

#### 【0077】

この人工発光毛髪構造体によれば、応力発光する無機化合物と樹脂とからなる十分に細い人工発光毛髪12を製造し、この人工発光毛髪12を基体11の一主面上に必要な本数だけ正方格子状に立設することにより人工発光毛髪構造体を構成しているため、ユーザーが人工発光毛髪12を手で軽く撫でるだけで強く発光させることができ、しかも撫で終わったときには直ぐに発光が感じられなくなる。このため、ユーザーは、撫でたときの手の感触の心地よさと同時に、撫でた時の発光を楽しむことができ、それによって心が癒されたり、気分が明るくなったりするなどの効果を得ることができる。

この人工発光毛髪構造体は、人工発光皮膚に適用して好適なものであり、例えば、癒しロボット、娯楽ロボットなどのエンターテインメントあるいはアミューズメント用ロボットのボディー表面に設けて使用することができる。

#### 【0078】

図8はこの発明の第9の実施形態による人工発光布地を示す。図8に示すように、この人工発光布地は、縦糸として人工発光繊維21を用い、横糸として人工発光繊維22を用いて織ったり編んだりしたものである。この織ったり編んだりした人工発光繊維21、22は、必ず湾曲しているのが特徴である。

#### 【0079】

人工発光繊維21、22としては、上述の人工発光毛髪12と同様な方法によ



り製造されたものが用いられる。人工発光繊維 21、22 の直径は、人工発光繊維 21、22 を十分にしなやかにして容易に織ったり編んだりすることができるようにする観点より、好適には太くても 2 mm 以下に選ばれ、より好適には 1 mm 以下、さらに好適には 0.5 mm 以下に選ばれる。

#### 【0080】

人工発光繊維 21、22 の間隔は、これらの人工発光繊維 21、22 の織り方（編み方）の周期が、好適には 1 回/cm 以上、より好適には 2 回/cm 以上となるように決められるが、典型的には、例えば、2～10 mm に選ばれる。この場合、人工発光繊維 21、22 の織り方（編み方）の周期は 1～5 回/cm となる。

言うまでもないが、人工発光繊維 21、22 が細いほど、また、人工発光繊維 21、22 の織り方（編み方）の周期が多いほど、緻密な人工発光布地を得ることができ、実際の絹の織物に匹敵する緻密な布地を得ることも可能である。

#### 【0081】

この人工発光布地によれば、応力発光する無機化合物と樹脂との複合材料からなる十分に細い人工発光繊維 21、22 を製造し、これらの人工発光繊維 21、22 を縦糸、横糸に用いて織ったり編んだりしたりすることにより人工発光布地を構成しているため、ユーザーが湾曲している人工発光繊維 21、22 を手で軽く撫でるだけで強く発光させることができ、しかも撫で終わったときには直ぐに発光が感じられなくなる。このため、ユーザーは、見た目には毛髪に覆われていないにもかかわらず、撫でたときの手の感触の心地よさと同時に、撫でた時の発光を楽しむことができ、それによって心が癒されたり、気分が明るくなったりするなどの効果を得ることができる。

#### 【0082】

この人工発光毛布地は、人工発光皮膚に適用して好適なものであり、例えば、癒しロボット、娯楽ロボットなどのエンターテインメントあるいはアミューズメント用ロボットのボディー表面に設けて使用することができる。また、衣服の布地として用いることもできる。

#### 【0083】

図 9 はこの発明の第 10 の実施形態による人工発光布地を示す。図 9 に示すように、この人工発光布地は、縦糸として人工発光繊維 21 を用い、横糸として人工発光繊維 22 を用いて織られたり編まれたりしたものであることは第 20 の実施形態による人工発光布地と同様であるが、織り方あるいは編み方が異なっている。その他のことは第 9 の実施形態による人工発光布地と同様である。

この第 10 の実施形態によれば、第 9 の実施形態と同様な利点を得ることができる。

#### 【0084】

図 10 はこの発明の第 11 の実施形態による人工発光布地を示す。図 10 に示すように、この人工発光布地は、縦糸として人工発光繊維 21 を用い、横糸として人工発光繊維 22 を用いて織ったり編んだりしたものであることは第 9 および第 10 の実施形態と同様であるが、織り方あるいは編み方が異なっている。その他のことは第 9 の実施形態による人工発光布地と同様である。

この第 11 の実施形態によれば、第 9 の実施形態と同様な利点を得ることができる。

#### 【0085】

図 11 はこの発明の第 12 の実施形態による人工発光布地を示す。図 11 に示すように、この人工発光布地は、縦糸として人工発光繊維 21 を用い、横糸として人工発光繊維 22 を用いて織ったり編んだりしたものであることは第 9、第 10 および第 11 の実施形態による人工発光布地と同様であるが、人工発光布地の織り目あるいは編み目に対応した配置で周期的に貫通孔 23 が設けられた基体 24 を用い、人工発光繊維 21、22 をこれらの貫通孔 23 に通しながら織られたり編まれたりしたものであることが異なっている。その他のことは第 9 の実施形態による人工発光布地と同様である。このようにして織ったり編んだりした人工発光繊維 21、22 も必ず湾曲している。

#### 【0086】

この第 12 の実施形態によれば、第 9 の実施形態と同様な利点を得ることができるほか、人工発光繊維 21、22 による織り上げ模様あるいは編み上げ模様を周期的にすることができるため、人工発光布地の美観の向上を図ることができ、

付加価値を高めることができるという利点を得ることもできる。

#### 【0087】

以上、この発明の実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

例えば、上述の実施形態において挙げた数値、構造、形状、材料、原料、プロセスなどはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる数値、構造、形状、材料、原料、プロセスなどを用いてもよい。

#### 【0088】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、 $Sr_{1-x}Al_2O_{4-x-y}$  または  $M_{1-x}Al_2O_{4-x-y}$  で表される材料に  $Eu$  に加えて  $La$ 、 $Ce$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Gd$ 、 $Lu$  または  $Yb$  を加えることにより、新規な応力発光材料を得ることができ、特に  $Sr_{1-x}Al_2O_{4-x-y}$  または  $M_{1-x}Al_2O_{4-x-y}$  で表される材料に  $Eu$  に加えて  $La$ 、 $Ce$ 、 $Er$  または  $Tm$  を加えた応力発光材料は従来の応力発光材料に比べて発光強度が極めて高い。そして、この応力発光材料を樹脂などと複合化することにより、人間の力でも、例えば人間の手や指で触っただけでも容易に発光を起こさせることができ、しかも触ったりした時だけ高強度で発光を起こさせることができる複合材料を得ることができる。この複合材料により人工発光毛髪や人工発光繊維を製造することができ、これらを用いて人工発光毛髪構造体、人工発光皮膚、人工発光ボディー、人工発光布地などを実現することができる。これによって、例えば、エンターテインメント用あるいはアミューズメント用ロボットあるいは光学分野などの分野において、大きな革新をもたらすことができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

この発明の第1の実施形態において作製した応力発光材料のX線回折図形を示す略線図である。

##### 【図2】

この発明の第 1 の実施形態において作製した応力発光材料の応力発光スペクトルを示す略線図である。

【図 3】

この発明の第 1 の実施形態において比較例として作製した応力発光材料の X 線回折図形を示す略線図である。

【図 4】

この発明の第 1 の実施形態において比較例として作製した応力発光材料の応力発光スペクトルを示す略線図である。

【図 5】

この発明の第 1 の実施形態において作製した応力発光材料の応力発光スペクトルおよび比較例として作製した応力発光材料の応力発光スペクトルを示す略線図である。

【図 6】

Eu のみを添加した  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  および Eu に加えて Dy、Ce、Er、Gd、La、Lu、Yb または Tm を添加した  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  の応力発光スペクトルにおける波長 520 nm 付近の発光ピークの発光強度を示す略線図である。

【図 7】

この発明の第 8 の実施形態による人工発光毛髪構造体を示す側面図および平面図である。

【図 8】

この発明の第 9 の実施形態による人工発光布地を示す略線図である。

【図 9】

この発明の第 10 の実施形態による人工発光布地を示す略線図である。

【図 10】

この発明の第 11 の実施形態による人工発光布地を示す略線図である。

【図 11】

この発明の第 12 の実施形態による人工発光布地を示す断面図である。

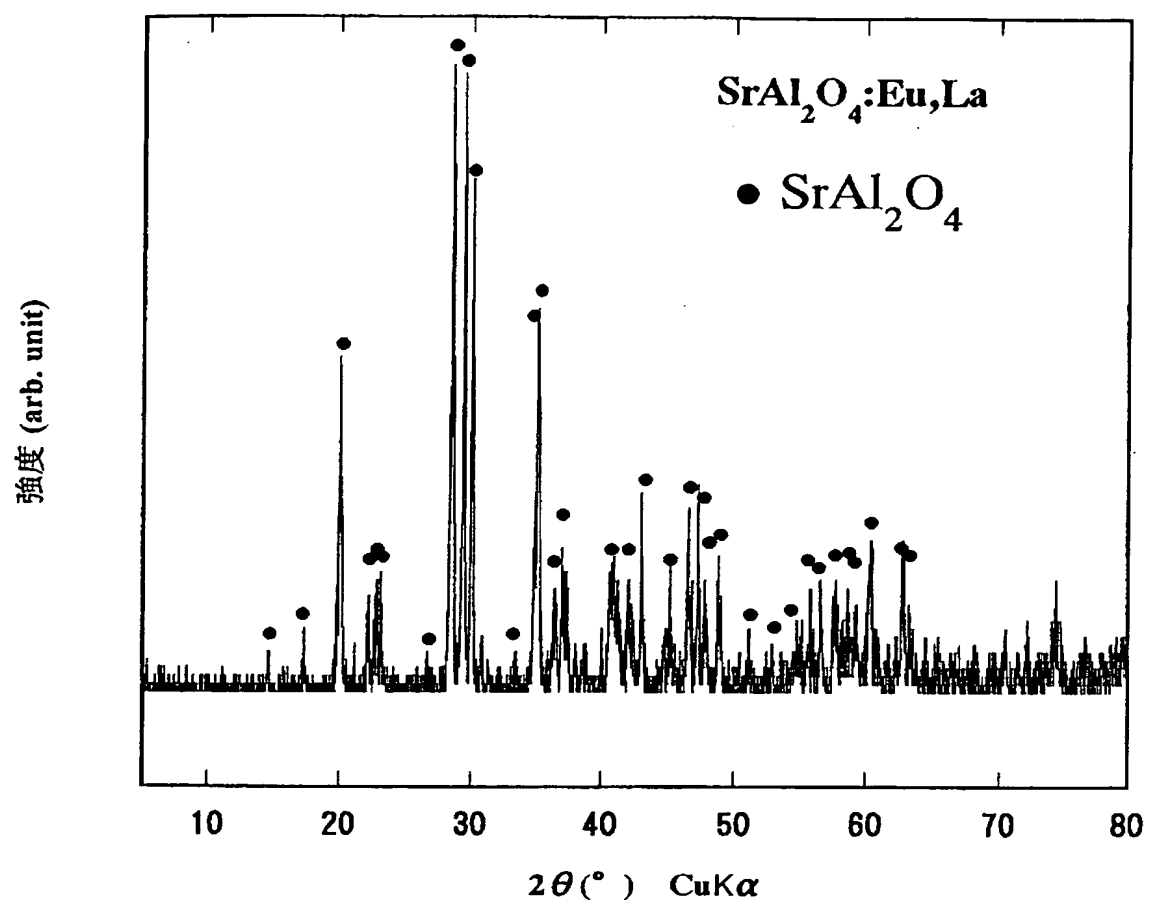
【符号の説明】

11…基体、12…人工発光毛髪、21、22…人工発光繊維

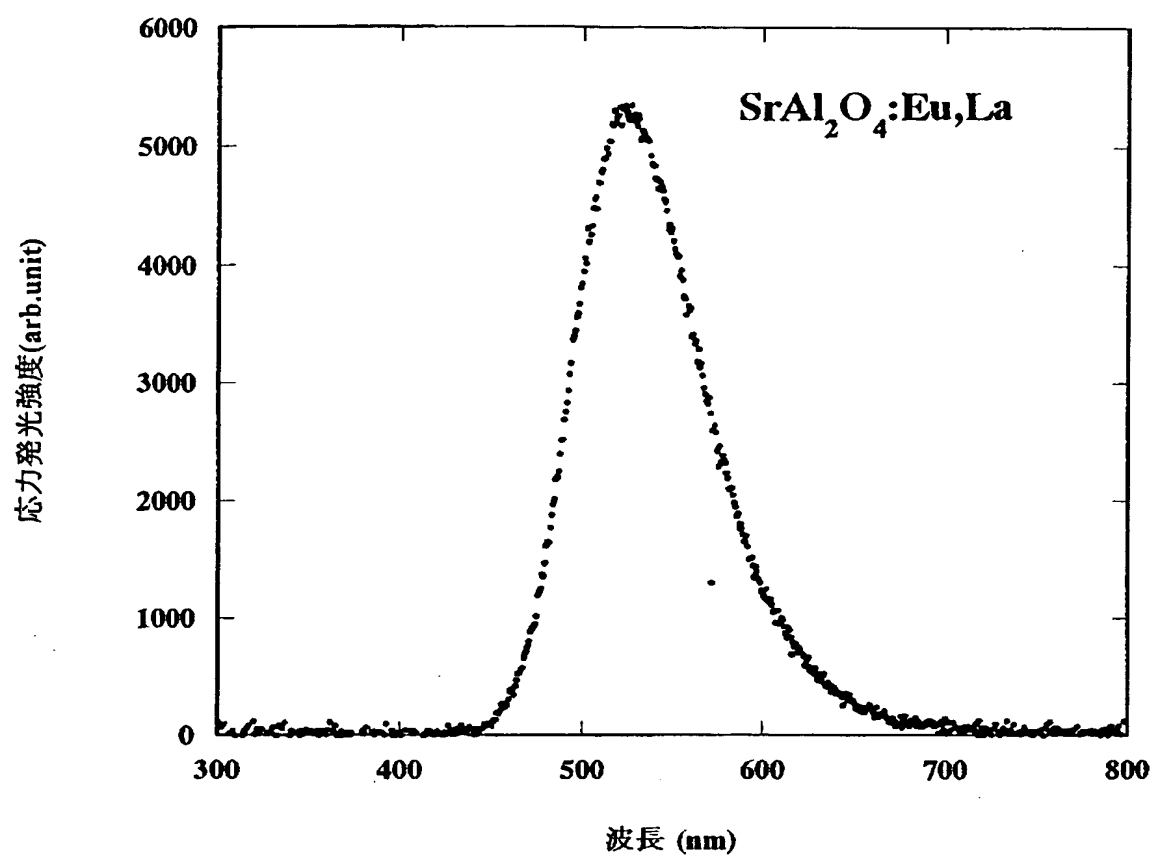


【書類名】 図面

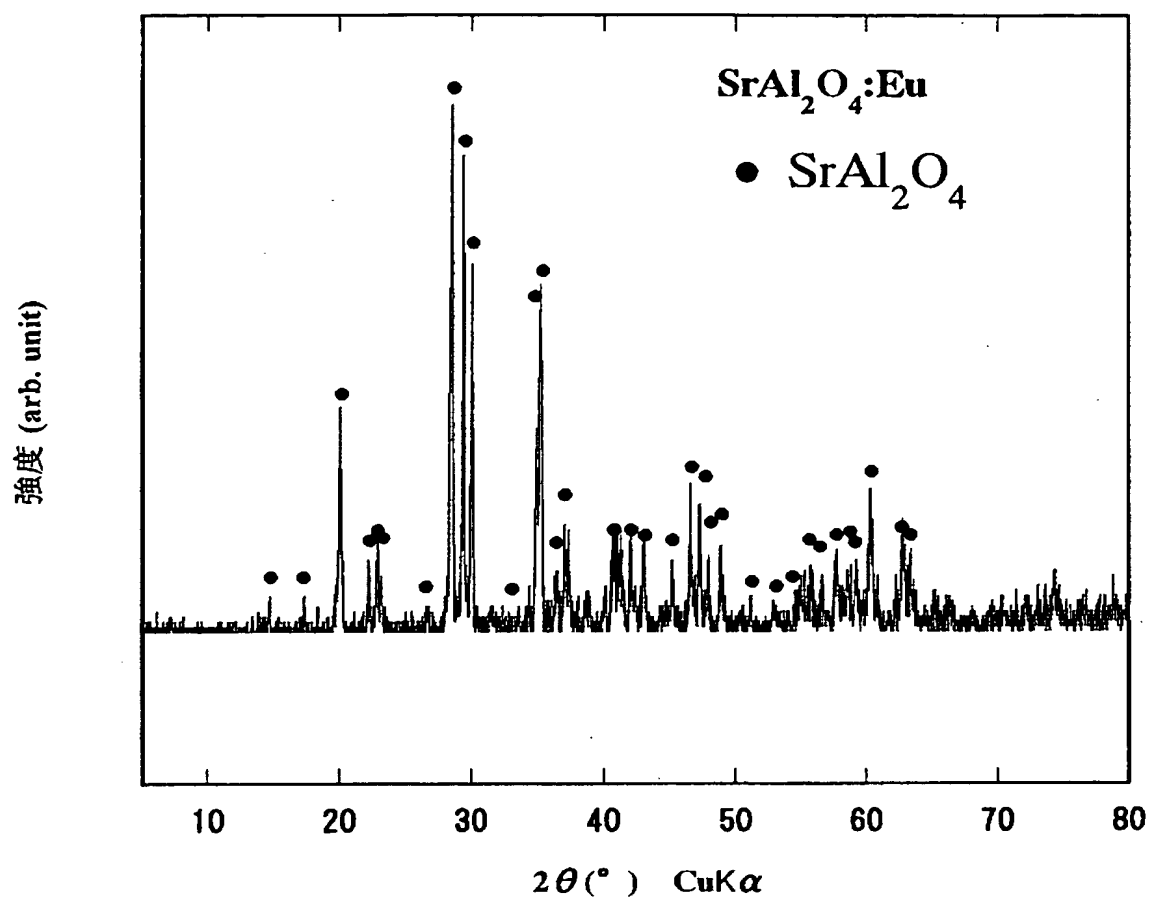
【図 1】



【図 2】

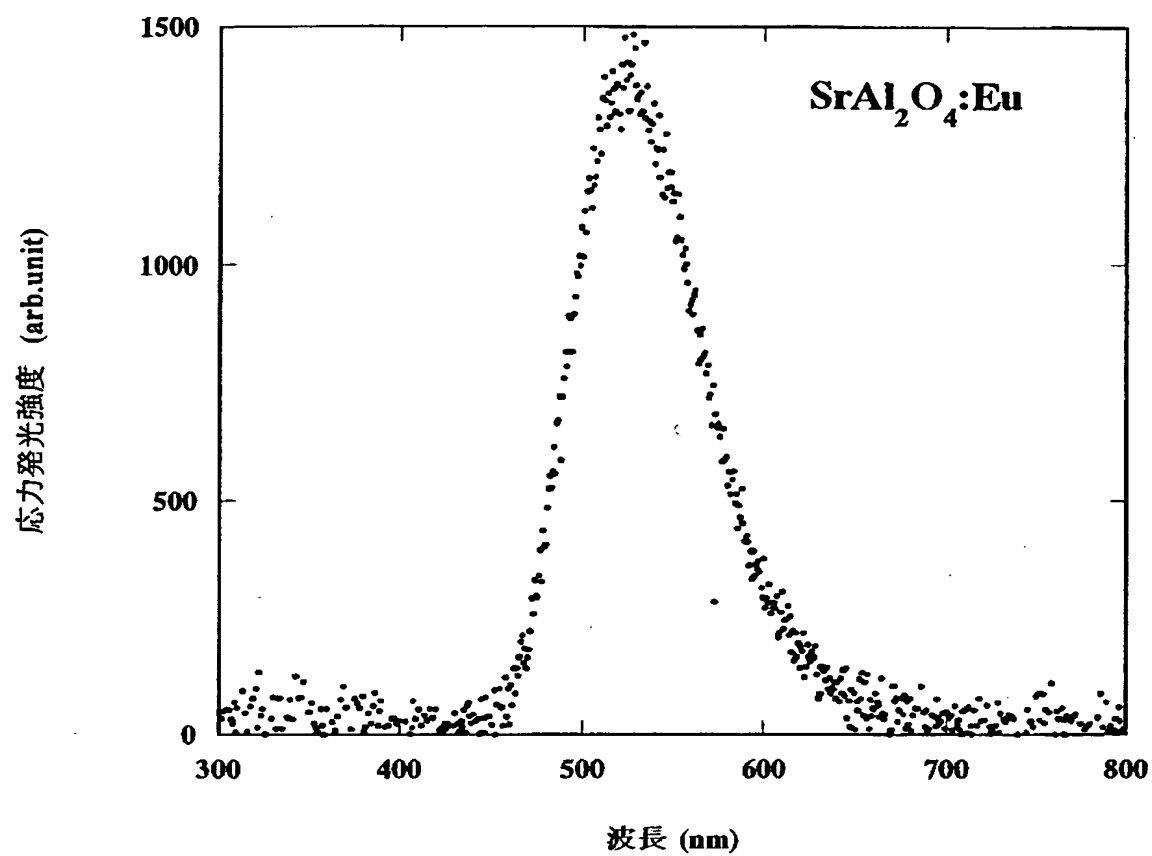


【図 3】

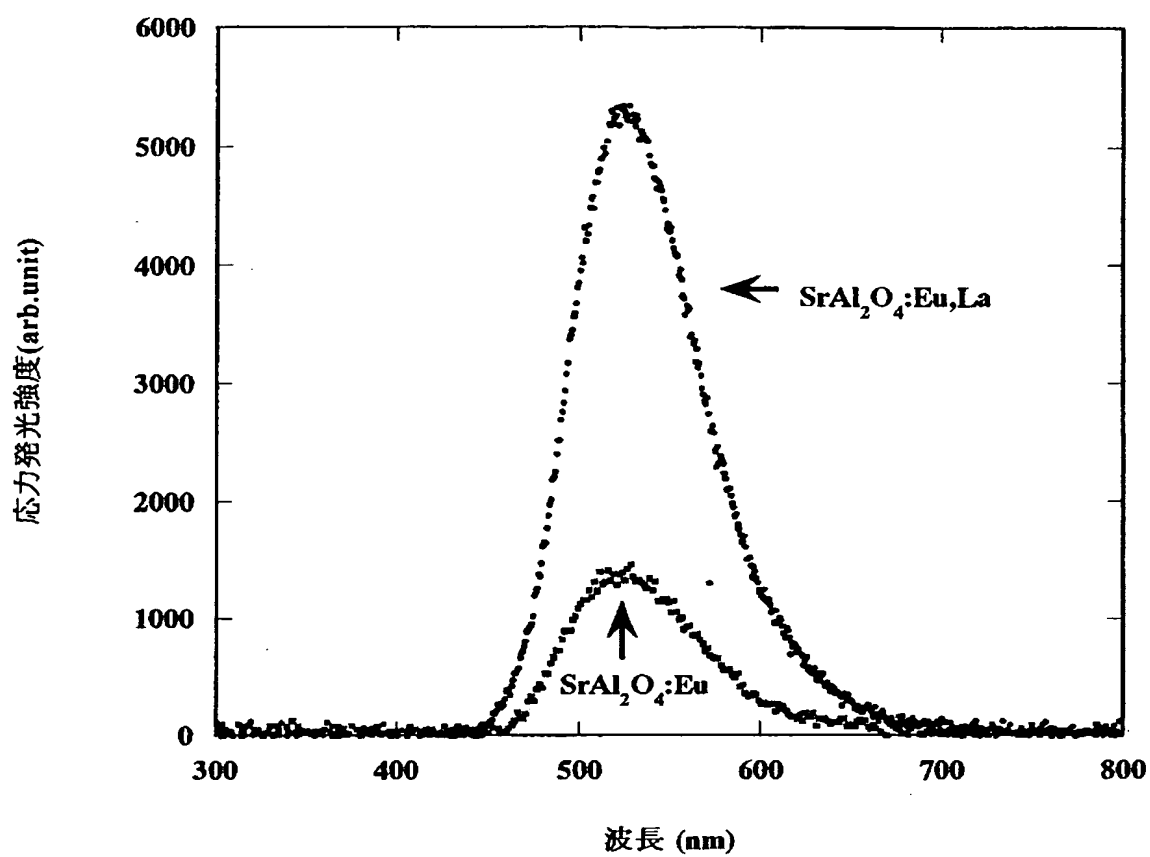




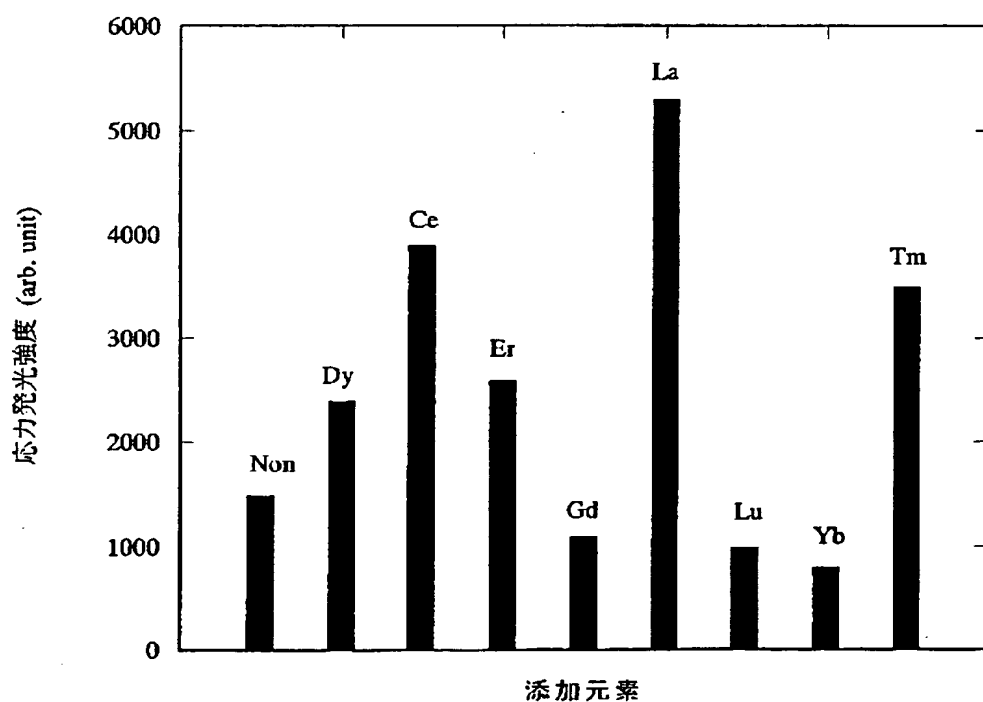
【図 4】



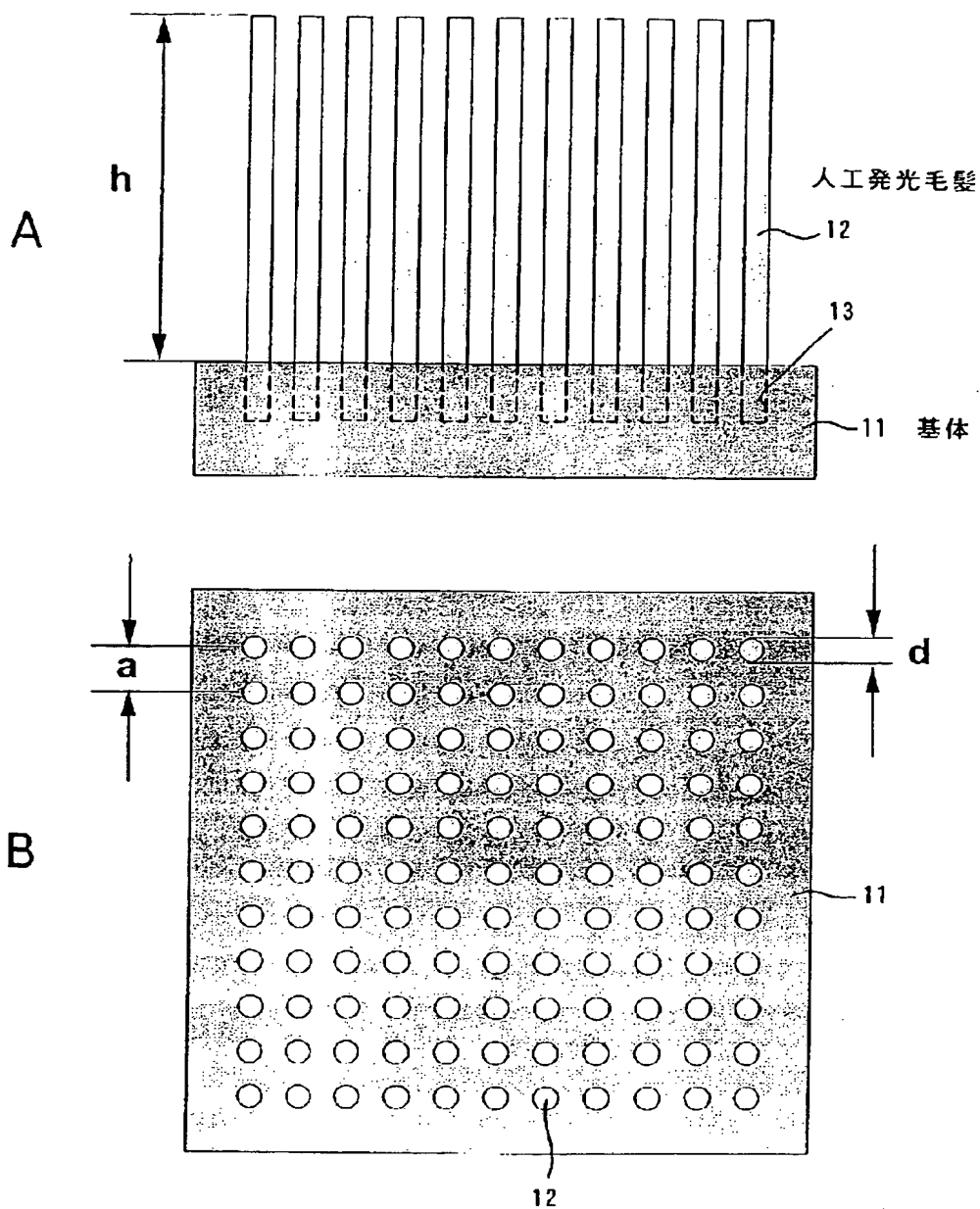
【図5】



【図6】

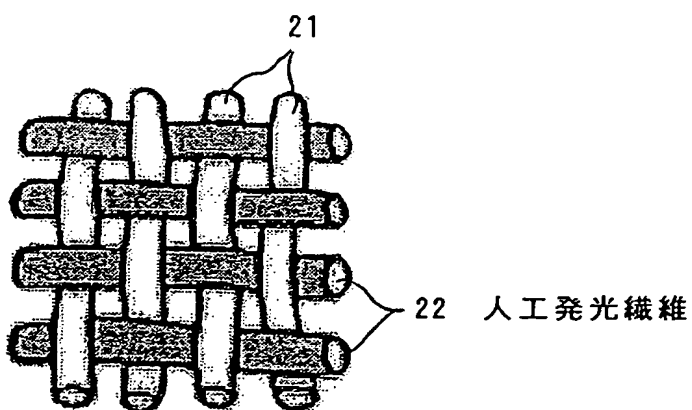


【図 7】

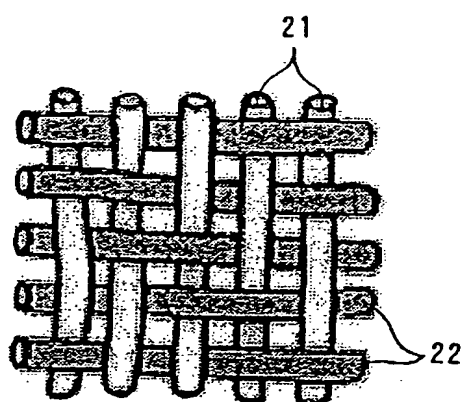


【図 8】

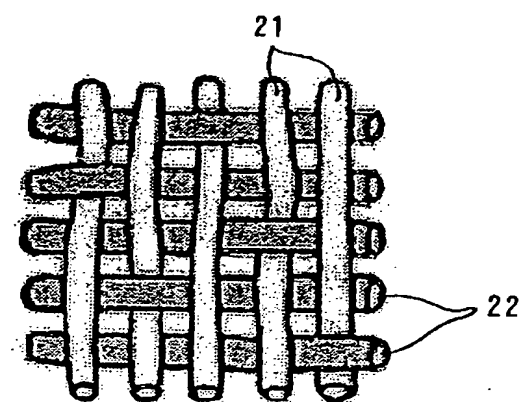
人工発光繊維



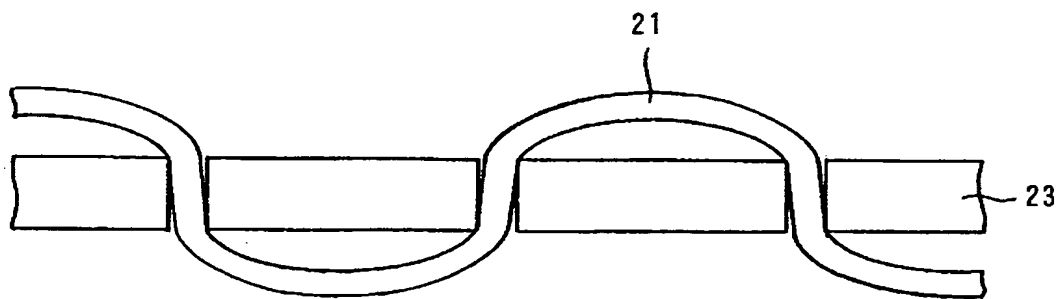
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現在得られている応力発光材料よりも発光強度が高い新規な応力発光材料を提供する。

【解決手段】  $Sr_{1-x}Al_2O_{4-x-y}$   
ただし、 $-0.3 < x < 0.3$   
 $0 \leq y < 0.2$

で表される材料に、Euに加えてLa、Ce、ErまたはTmを添加することにより応力発光材料を作製する。この応力発光材料を樹脂などの他の材料と複合化することにより複合材料を作製する。

【選択図】 図 6

特願 2 0 0 3 - 1 4 9 9 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社